

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223304

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

H05B 3/14

(21)Application number : 11-020601

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SHIGETA NORIHIKO

(54) ORGANIC POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT THERMISTOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize superior humidity resistance and enable improvement of the rate of change of resistance from an off-operation time to an on-operation time, by including polyalkyleneoxide except homopolymer and conductive particles which have spike-shaped protrusions.

SOLUTION: Polyalkyleneoxide, except homopolymers and conductive particles having spike-shaped protrusions are kneaded. Polyakyleneoxide, conductive particles having spike-shaped protrusions and nonaqueous organic compound are kneaded. Conductive particles are composed of primary particles having respective sharp protrusions, and generally 10-500 conical spike protrusions whose highest are 1/3-1/50 particle diameter exist in one particle. Ni is desirable for metal as the material. As nonaqueous organic compound, low molecular organic compound and polymer may be used as long as these are nonaqueous. As a result, this thermistor operates at most 100°C which poses no hazards to human bodies, and initial resistance at an off-operation can be decreased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic positive thermistor containing polyalkylene oxide (however, a polyethylene oxide homopolymer is removed) and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike.

[Claim 2] Furthermore, the organic positive thermistor of claim 1 containing a nonaqueous solubility organic compound.

[Claim 3] The organic positive thermistor of claims 1 or 2 said whose polyalkylene oxide is polypropylene oxide or polytetramethylene oxide.

[Claim 4] The organic positive thermistor of claims 2 or 3 said whose nonaqueous solubility organic compounds are low density polyethylene.

[Claim 5] One organic positive thermistor of claims 2-4 whose melt flow rates said nonaqueous solubility organic compound is the nonaqueous solubility polymers of 0.1-30g / 10min.

[Claim 6] The organic positive thermistor of claims 2 or 3 whose molecular weight of said nonaqueous solubility organic compound is 1,000 or less nonaqueous solubility low-molecular organic compound.

[Claim 7] The organic positive thermistor of claim 6 whose melting point of said nonaqueous solubility low-molecular organic compound is 40-100 degrees C.

[Claim 8] The organic positive thermistor of claims 6 or 7 which are those in which said nonaqueous solubility low-molecular organic compound has the functional group in which a wax or hydrogen bond is possible.

[Claim 9] The organic positive thermistor of claim 8 whose functional group in which said hydrogen bond is possible is a carbamoyl group or a hydroxyl group.

[Claim 10] One organic positive thermistor of claims 1-9 with which the conductive particle which has the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.

[Claim 11] One organic positive thermistor of claims 1-10 whose operating temperature is 100 degrees C or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates further about an organic positive thermistor to the phenomenon, i.e., the organic positive thermistor which has a PTC (positive temperature coefficient of resistivity) property, in which resistance increases rapidly according to a temperature up in a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In this field, the organic positive thermistor in which the PTC property which kneaded conductive particles, such as carbon powder, such as carbon black and graphite, or metal powder, to the crystalline polymer (polymer), and it was made to distribute is shown is well-known, for example, is indicated by the U.S. Pat. No. 3243753 specification, this No. 3351882 specification, etc. A crystalline polymer expands with fusion and increase of resistance is considered for cutting the electric conduction path of a conductive particle.

[0003] An organic positive thermistor can be used as a self-temperature control mold heater, a thermometric element sensor, and an overcurrent-protection component. As a property required of this, it is mentioned that the initial resistance of a room temperature (at the time of un-operating) is low enough, that initial resistance and the rate of change of the resistance at the time of actuation are large, and that the property is stable with repeat actuation. Generally, since it is accompanied by fusion of a crystalline polymer at the time of actuation, when cooled, the distributed condition of a conductive particle changes, initial resistance rises, and it is known for the organic positive thermistor that resistance rate of change will decrease.

[0004] In the conventional organic positive thermistor, many carbon black has been used as a conductive particle. However, when sufficient resistance rate of change was not obtained when the fill of carbon black was made [many], in order to lower initial resistance, but the fill was lessened and sufficient resistance rate of change was obtained conversely, there was a problem that initial resistance was too high and it was not suitable for practical use. Moreover, although there was also an example which used general metal particles for the conductive particle, it was difficult like carbon black to reconcile low initial resistance and big resistance rate of change.

[0005] As an approach of solving the above-mentioned fault, the approach using the conductive particle which has the projection of the letter of a spike is indicated by JP,5-47503,A. Using polyvinylidene fluoride as a crystalline polymer, it is the thing which has the projection of the letter of a spike using the letter nickel powder of a spike as a conductive particle, and, more specifically, it is supposed that coexistence with low initial resistance and a big resistance change can be aimed at by this. However, this thing has the inadequate stability of the property over repeat actuation. Moreover, when using polyvinylidene fluoride, operating temperature is about 160 degrees C. However, when the application as protection components, such as a heater for a rechargeable battery, an electric blanket, the seat, and the sheets for cars, is considered, in the operating temperature of 100 degrees C or more, the danger to the body is large. When the safety to the body is considered, less than 100-degree C about 60-90 degrees C are required for especially operating temperature.

[0006] Moreover, the thing using nickel of the filament configuration which has the projection of the letter of a spike also on U.S. Pat. No. 5378407 specifications, and polyolefine, an olefin system copolymer or fluoropolymers is indicated. Stability of the initial resistance with this low thing, a big resistance change, and the property over repeat actuation is made enough. However, in the high density polyethylene and the polyvinylidene fluoride polymer which are used in the example, operating temperature is around 130 degrees C

and 160 degrees C, respectively. In addition, it is supposed at this specification that ethylene / ethyl acrylate copolymer, ethylene / vinyl acetate copolymer, ethylene / acrylic-acid copolymer, etc. are usable. However, an example does not exist. Although operating temperature was less than 100 degrees C, as for these polymers, it was checked by this invention person that a property becomes unstable by repeat actuation.

[0007] In addition, what was indicated by the U.S. Pat. No. 4545926 specification uses nickel of the shape of the shape of a globular shape and a flake, and a rod, polyolefine, an olefin system copolymer and halogenation vinyl, and a vinylidene polymer. In an example, ethylene / ethyl acrylate copolymer, and ethylene / acrylic-acid copolymer are less than 100 degrees C in operating temperature, and other polymers are the operating temperature of 100-degree-C **. However, as for ethylene / ethyl acrylate copolymer, and ethylene / acrylic-acid copolymer, a property becomes unstable by repeat actuation as aforementioned.

[0008] this invention person has proposed the organic positive thermistor which kneaded with a weight average molecular weight of 2,000,000 or more polyethylene oxide and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike by JP,10-214705,A as an approach of operating temperature being less than 100 degrees C, and reconciling low initial resistance and a big resistance change. This thing showed the outstanding PTC property and operated at 60-90 degrees C, the initial resistance at the time (room temperature) of un-operating is low, its standup of the resistance at the time of actuation is steep, its resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation is large, and that property is stable with repeat actuation.

[0009] However, although there is a problem that a property is unstable and it will become clear in the below-mentioned example under the high humidity environment, large property degradation is seen by the humidity test of 80-degree-C80%RH in 50 hours. Since polyethylene oxide is water solubility, water adsorbs, or it is spread into a polymer, and a property deteriorates. The fact that a property will also return if it processes at an elevated temperature and water is evaporated shows that degradation of a thermistor is a waterproof problem.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It operates below 100 degrees C which does not have danger in the body, and the purpose of this invention has the low initial resistance at the time (room temperature) of un-operating, and is offering an organic positive thermistor with the large resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation, and the organic positive thermistor which was excellent also in moisture resistance further.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by following this invention.

- (1) The organic positive thermistor containing polyalkylene oxide (however, a polyethylene oxide homopolymer is removed) and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike.
- (2) The organic positive thermistor of the above (1) which furthermore contains a nonaqueous solubility organic compound.
- (3) The above (1) said whose polyalkylene oxide is polypropylene oxide or polytetramethylene oxide, or (2) organic positive thermistors.
- (4) The above (2) said whose nonaqueous solubility organic compound is low density polyethylene, or one organic positive thermistor of (3).
- (5) One organic positive thermistor of above-mentioned (2) - (4) whose melt flow rates said nonaqueous solubility organic compound is the nonaqueous solubility polymers of 0.1-30g / 10min.
- (6) The above (2) whose molecular weight of said nonaqueous solubility organic compound is 1,000 or less nonaqueous solubility low-molecular organic compound, or (3) organic positive thermistors.
- (7) The organic positive thermistor of the above (6) whose melting point of said nonaqueous solubility low-molecular organic compound is 40-100 degrees C.
- (8) The above (6) which is that in which said nonaqueous solubility low-molecular organic compound has the functional group in which a wax or hydrogen bond is possible, or (7) organic positive thermistors.
- (9) The organic positive thermistor of the above (8) whose functional group in which said hydrogen bond is possible is a carbamoyl group or a hydroxyl group.
- (10) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (9) with which the conductive particle which has the projection of said letter of a spike stands in a row in the shape of a chain.
- (11) One organic positive thermistor of above-mentioned (1) - (10) whose operating temperature is 100 degrees C or less.

[0012]

[Function] In this invention, since the conductive particle which has the projection of the letter of a spike is used, tunnel current becomes easy to flow with the configuration, and low room temperature resistance is obtained as compared with a spherical conductive particle. Moreover, since it is large as compared with what has spherical spacing between conductive particles, a bigger resistance change is obtained at the time of actuation.

[0013] Moreover, in this invention, since polyalkylene oxide (except for a polyethylene oxide homopolymer) is used, operating temperature can be made into 100 degrees C or less, and it can consider as the protection component by which the danger to the body was mitigated. The organic thermistor of this invention operates below 100 degrees C, and its initial resistance at the time (room temperature) of un-operating is low, and it has the PTC engine performance which was excellent in the conductive particle-polyethylene oxide system organic thermistor which has the projection of the letter of a spike with the large resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation, and equivalent extent.

[0014] However, since a water molecule tends to configure the ether oxygen (-O-) including ether linkage, generally the polyalkylene oxide except a polyethylene oxide homopolymer also has high absorptivity. Therefore, although it is not polyethylene oxide, the stability of the property under high humidity is low. Maintaining that outstanding PTC property mostly by making the conductive particle-polyalkylene oxide system organic thermistor which has the projection of this letter of a spike contain a nonaqueous solubility organic compound further, moisture resistance improves sharply and property degradation under high humidity is controlled. The polyalkylene oxide of absorptivity and the organic compound of nonaqueous solubility take microfacies isolation construction, and this is considered because water sticking to polyalkylene oxide or being spread into a polymer in it is prevented.

[0015] In addition, the conductive polymer constituent which has the positive temperature coefficient property characterized by consisting of crystalline polyalkylene oxide, denaturation polyolefine which contains a carboxyl group or/and the anhydrous radical of a carboxylic acid in a side chain or/and a principal chain, and conductive carbon black or/and a graphite is indicated by JP,61-181859,A. It is supposed by considering as this configuration that moisture resistance will improve, without spoiling a PTC property substantially. However, the humidity test is inadequate for being carried out in 40-degree-C90%RH and 240 hours, and judging the moisture resistance under anticipated-use conditions. On the above-mentioned acceleration conditions, by the absolute-humidity conversion mentioned later, in Tokyo, it does not carry out to below half a year, and carries out considerable only to the humidity life for three or less months in Naha. Although it will become clear in the below-mentioned example, since it has the organic positive thermistor of this invention on the acceleration conditions of 80-degree-C80%RH for 500 hours or more, it will have ten years or more of humidity life in Naha in Tokyo for 20 years or more. Moreover, in the example of the above-mentioned official report, it is unknown how much the property before a humidity test is not shown but degradation by trial is. Moreover, carbon black and graphite are used as a conductive particle, and low initial resistance and big resistance rate of change are not reconciled like this invention.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail. The organic positive thermistor of this invention kneads polyalkylene oxide (except for a polyethylene oxide homopolymer), and the conductive particle which has the projection of the letter of a spike. Furthermore, it is desirable to knead polyalkylene oxide (except for a polyethylene oxide homopolymer), the conductive particle which has the projection of the letter of a spike, and a nonaqueous solubility organic compound.

[0017] As for the polyalkylene oxide used for this invention, it is desirable that they are either polypropylene oxide (PPO), poly trimethylene oxide, polytetramethylene oxide or these copolymers and the copolymer of polyethylene oxide. as a copolymer -- either polypropylene oxide (PPO), poly trimethylene oxide, polytetramethylene oxide and polyethylene oxide -- the copolymer of comrades is desirable. There is a polyethylene oxide-polypropylene oxide block copolymer etc. as such a copolymer. In the case of a copolymer, the ratio is arbitrary. Also in these, it is desirable to use polypropylene oxide or polytetramethylene oxide especially.

[0018] The polyalkylene oxide used for this invention has a with a weight average molecular weight [Mw] of 1,000 or more desirable thing. The viscosity of Mw at the time of melting is too low at less than 1,000, the

dispersibility of a conductive particle gets worse, and there is an inclination it to become difficult to make low initial resistance at the time (room temperature) of un-operating.

[0019] Moreover, since operating temperature aims at the thermistor which is 100 degrees C or less preferably, as for especially the polyalkylene oxide to be used, it is desirable that 100 degrees C or less of melting points are about 60-90 degrees C.

[0020] The conductive particle used for this invention is formed from one piece and a primary particle with the projection with one sharp piece, and the projection of the letter of a spike of the shape of **** of the height of $1/3 - 1/50$ of particle size recognizes [the particle] two or more (usually 10-500 pieces) existence at one particle. The quality of the material has a metal, especially desirable nickel.

[0021] Although one piece and one piece may be the fine particles which exist according to an individual, as for such a conductive particle, it is desirable that about 10-1000 primary particles stand in a row in the shape of a chain, and form the aggregated particle. The primary particle may exist in the chain-like thing in part. It is a trade name INCO as what there is spherical nickel powder with the projection of the letter of a spike as a former example, and is marketed. Type There is 123 nickel powder (parakeet company make). The mean particle diameter is 3-7 micrometers. Extent and an apparent consistency are about three 1.8 - 2.7 g/cm, and specific surface area is about [0.34-0.44m] 2/g.

[0022] Moreover, it is a trade name INCO as what there is filament-like nickel powder and is marketed as an example of the latter used preferably. Type There are 210, 215, 255, 270, and 287 nickel powder (parakeet company make). Among these, INCO Type 255, 270, and especially 287 are desirable. And the mean particle diameter of the primary particle is 0.1 micrometers preferably. About 0.5-4.0 micrometers is especially desirable above. 1.0-4.0 micrometers is the most desirable and the mean particle diameter of a primary particle is the mean particle diameter of 0.1 micrometers to this. A less than 1.0-micrometer thing may be mixed 50 or less % of the weight above. Moreover, an apparent consistency is about three 0.3 - 1.0 g/cm, and specific surface area is about [0.4-2.5m] 2/g. In addition, the mean diameter in this case is measured by the fish subsieve method.

[0023] Such a conductive particle is indicated by JP,5-47503,A and the U.S. Pat. No. 5378407 specification.

[0024] moreover, auxiliary as a conductive particle for giving the conductivity other than the conductive particle which has the projection of the letter of a spike Carbon black, graphite, a carbon fiber, metallic-coating carbon black, Carbon system conductivity particles, such as graphite-ized carbon black and a metallic-coating carbon fiber, Metal particles, such as the shape of a globular shape and a flake, and fibrous, dissimilar metal covering metal particles (silver coat nickel etc.), tungsten carbide, titanium nitride, zirconium nitride, titanium carbide, titanium boride, and silicification -- the conductive potassium titanate whisker indicated by ceramic system conductivity particles, such as molybdenum, and JP,8-31554,A, and the 9-27383 official report may be added. As for such a conductive particle, it is desirable to carry out to 25 or less % of the weight which has the projection of the letter of a spike of a conductive particle.

[0025] As a nonaqueous solubility organic compound, especially as long as it is nonaqueous solubility, it is not limited but a polymer (polymer) may be used, using a low-molecular organic compound.

[0026] Although there will be especially no limit to about 1000 molecular weight as a nonaqueous solubility low-molecular organic compound if it is the thing of 200-800 preferably, what is a solid-state in ordinary temperature (temperature of about 25 degrees C) is desirable. As for the melting point mp of a low-molecular organic compound, it is desirable that it is 40-100 degrees C.

[0027] Waxes (specifically petroleum system waxes, such as paraffin wax and a micro crystallin wax, a vegetable system wax, an animal system wax, a natural wax like a mineral system wax, etc.), fats and oils (what is specifically called a fat or solid-state fat), etc. are one of such things. The component of a wax or fats and oils A hydrocarbon (-- concrete -- the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 22 or more alkane system etc. --) -- a fatty acid (-- concrete -- the fatty acid of the straight chain hydrocarbon of a with a carbon numbers of 12 or more alkane system etc. --) -- fatty acid ester The methyl ester of the saturated fatty acid specifically obtained from with a carbon numbers of 20 or more saturated fatty acid and lower alcohol, such as methyl alcohol, etc. and (fatty-acid) amides (-- concrete -- unsaturated fatty acid amides, such as oleic amide and an erucic-acid amide, etc. --), although it is fatty amine (specifically with a carbon numbers of 16 or more aliphatic series primary amine), higher alcohol (specifically with a carbon numbers of 16 or more n-alkyl alcohol), etc. These very thing can be independently used as a low-molecular organic compound.

[0028] The mixed state with uniform thing which has the functional group in which a wax or hydrogen bond is possible as a nonaqueous solubility low-molecular organic compound, especially thing which has the functional group in which hydrogen bond is possible is acquired, and since manufacture is also easy, it is desirable. When a hydrocarbon, the petroleum system wax which mainly consists of a hydrocarbon are used, uniform distribution may become difficult and a low molecular weight compound may dissociate at the time of press forming. Since hydrogen bond of what has the functional group in which hydrogen bond is possible is carried out to the ether oxygen of polyalkylene oxide, separation of a low molecular weight compound cannot take place easily. as the functional group in which hydrogen bond is possible -- the amino group -- a carbamoyl group, a hydroxyl group, etc. are mentioned preferably.

[0029] These low-molecular organic compounds are marketed and a commercial item can be used for them as it is. These may use two or more sorts together, using only one sort.

[0030] As such a thing, it is paraffin wax (for example, 49-52 degree C of tetracosane C₂₄H₅₀;mp(s)). Hexathoria KONTAN C₃₆H₇₄;mp73 degree C, trade name HNP-10(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp75 degree C, Micro crystallin waxes, such as HNP-3(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp66 degree C for example, trade name Hi-Mic-1080(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp -- 83 degree C Hi-Mic-1045 (NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp70 degree C, Hi-Mic2045(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp64 degree C, Hi-Mic3090(NIPPON SEIRO CO., LTD. make);mp89 degree C, SERATTA 104(Nippon Oil purification company make);mp96 degree C, 155 micro wax (the Nippon Oil purification company make); mp70 degree C etc., a fatty acid (for example, behenic acid (Nippon Fine Chemical make);mp81 degree C and stearin acid (Nippon Fine Chemical make);mp -- 72 degree C) Palmitic acid (Nippon Fine Chemical make); mp64 degree C etc. has fatty acid ester (for example, arachin acid methyl ester (Tokyo formation make);mp48 degree C etc.), a fatty-acid amide (for example, oleic amide (Nippon Fine Chemical make);mp76 degree C), etc. Moreover, what mixed the micro crystallin wax in the combination wax which blended resin with paraffin wax, or this combination wax, and made the melting point 40-100 degrees C can be used.

[0031] The nonaqueous solubility polymer used by this invention is a polymer whose water absorption (ASTM D570) is 0.5% or less, and thermosetting resin, such as thermoplastic polymers, such as polyethylene, polystyrene, polymethylmethacrylate, a polyvinyl chloride, and an olefin system copolymer, thermoplastic elastomer, and an epoxy resin, phenol resin, an unsaturated polyester resin, silicone resin, is mentioned. Polyethylene, especially low density polyethylene are desirable especially.

[0032] The consistency of low density polyethylene is the thing of 0.910 - 0.929 g/cm³. Low density polyethylene is manufactured with a high pressure process, i.e., the high-pressure radical polymerization method of 1000 or more atmospheric pressures, and includes long-chain branching besides short-chain branches, such as ethylene.

[0033] a nonaqueous solubility polymer and the melt flow rate (MFR) preferably defined by ASTM D1238 of low density polyethylene -- 0.1-30g/-- 1.0-10g / 10min is especially desirable 10 min. If higher than this, the inclination it to become difficult for melt viscosity to be too low and to carry out distribution of a conductive particle to regularity, and for dispersion in resistance to become large will be seen. If lower than this, the chain structure of the conductive particle for which melt viscosity is too high and is preferably used by this invention will be divided, and the inclination for resistance rate of change to decrease will be seen.

[0034] As a nonaqueous solubility polymer, it is desirable to use only the low density polyethylene of 0.1-30g of MFRs and 10min.

[0035] Even if only one sort is used for a nonaqueous solubility organic compound and it uses two or more sorts together, it is not cared about. Moreover, it may be a nonaqueous solubility low-molecular organic compound altogether, or may be a nonaqueous solubility polymer altogether, or a nonaqueous solubility low-molecular organic compound and a nonaqueous solubility polymer may be used together.

[0036] It is thought that the organic positive thermistor of this invention is having sea island structure in which polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility organic compound (a nonaqueous solubility low-molecular organic compound, nonaqueous solubility polymer) distribute separately, respectively, and exist.

[0037] As for the mixing ratio of the polyalkylene oxide and the nonaqueous solubility organic compound in this invention, it is desirable that they are the nonaqueous solubility organic compounds 0.02-2.0 (weight ratio) to polyalkylene oxide 1. In the case of a nonaqueous solubility low-molecular organic compound, the mixing ratio of polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility low-molecular organic compound is a weight ratio, and

it is desirable to polyalkylene oxide 1 the nonaqueous solubility low-molecular organic compound 0.02 to 0.4 and that it is especially 0.05-0.3. In the case of a nonaqueous solubility polymer, the mixing ratio of polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility polymer is a weight ratio, and it is desirable to polyalkylene oxide 1 the nonaqueous solubility polymers 0.25-2.0 and that it is especially 1.0-1.8. If this ratio becomes small and a nonaqueous solubility organic compound decreases too much, damp-proof improvement will no longer be found. Moreover, if this ratio becomes large and nonaqueous solubility organic compounds increase in number too much, increase of sufficient resistance in the melting point of polyalkylene oxide will no longer be acquired and the reinforcement of a component will decrease. In addition, also when using together two or more sorts of nonaqueous solubility organic compounds, it is desirable that the total quantity is the above-mentioned range.

[0038] A conductive particle is a weight ratio and it is desirable that it is 2 to 5 times the total quantity of polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility organic compound. If there are few conductive particles than this, it becomes impossible to make low enough initial resistance at the time of un-operating. Moreover, kneading becomes difficult when the resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation will become small, if there are more conductive particles than this.

[0039] Moreover, various additives may be used if needed. As an additive, anti-oxidants, such as phenols for preventing the heat deterioration of a macromolecule matrix and a low-molecular organic compound, organic sulfur, and FOSU fights (organic phosphorus system), the blend assistant (compatibilizer) of a polymerization object, etc. are used, for example. As a blend assistant, what the polyether side chain has combined with the ethylene oligomer frame is mentioned. An additive may use two or more sorts together, using one sort. A content is a weight ratio and it is desirable that it is about 0.1 - 10% of the weight of the total quantity of polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility organic compound.

[0040] Moreover, as long as it does not spoil the property of this invention, the following various additives may be mixed in the organic thermistor of this invention.

[0041] As a right pyroconductivity additive, an inorganic nitride, a magnesium oxide, etc. which are indicated by the silicon nitride indicated by JP,57-12061,A, a silica, an alumina, clay (a mica, talc, etc.), the silicon indicated by JP,7-77161,B, silicon carbide, silicon nitride, beryllia, a selenium, and JP,5-217711,A may be added.

[0042] On the titanium oxide indicated by JP,5-226112,A for the improvement in endurance, ferrous oxide, a zinc oxide, a silica, magnesium oxide, an alumina, chromic oxide, a barium sulfate, a calcium carbonate, a calcium hydroxide, lead oxide, the inorganic solid-state of high specific inductive capacity indicated by JP,6-68963,A, and a concrete target, barium titanate, strontium titanate, a niobic acid potassium, etc. may be added.

[0043] The boron carbide indicated by JP,4-74383,A for the withstand voltage improvement may be added.

[0044] The hydration titanate-acid alkali indicated by JP,5-74603,A for the improvement on the strength, the titanium oxide indicated by JP,8-17563,A, an iron oxide, a zinc oxide, a silica, etc. may be added.

[0045] the alkali halide indicated by JP,59-10553,B as a crystalline-nucleus agent, melamine resin, the benzoic acid indicated by JP,6-76511,A, a JIBEN zylidene sorbitol, a benzoic-acid metal salt, the talc indicated by JP,7-6864,A, a zeolite, a JIBEN zylidene sorbitol, the sorbitol derivative (gelling agent) indicated by JP,7-263127,A and asphalt -- phosphoric-acid screw (4-t-buthylphenyl) sodium etc. may be added further.

[0046] As an arc accommodation control agent, the alumina indicated by JP,4-28744,B, a magnesia hydrate, the metal hydrate indicated by JP,61-250058,A, silicon carbide, etc. may be added.

[0047] As a metal damage inhibitor, IRUGA NOx MD 1024 (Ciba-Geigy make) indicated by JP,7-6864,A may be added.

[0048] Moreover, the Lynn system compounds, such as 3 oxidization 2 antimony indicated by JP,61-239581,A an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide indicated by JP,5-74603,A, an organic compound (a polymer is included) containing halogens, such as 2 and 2-screw (4-hydroxy - 3, 5-dibromo phenyl) propane and polyvinylidene fluoride (PVDF), and ammonium phosphate, etc. may be further added as a flame retarder.

[0049] Besides these, zinc sulfide, basic magnesium carbonate, an aluminum oxide, a calcium silicate, a magnesium silicate, aluminosilicate clay (a mica, talc, a kaolinite, montmorillonite, etc.), glass powder, a glass flake, a glass fiber, a calcium sulfate, etc. may be added.

[0050] As for these additives, it is desirable that it is 25 or less % of the weight of the sum total weight of a macromolecule matrix, a low-molecular organic compound, and a conductive particle.

[0051] Grade kneading of the kneading with polyalkylene oxide, a conductive particle or polyalkylene oxide

and a conductive particle, and a nonaqueous solubility organic compound is carried out for 5 - 90 minutes with a mill, a roll, etc. that what is necessary is just to carry out by the well-known approach. What is necessary is just to usually perform kneading temperature at the temperature more than the melting point of a polymer, and desirable temperature higher 5-40 degrees C than the melting point.

[0052] Moreover, polyalkylene oxide, a conductive particle or polyalkylene oxide, a conductive particle, and a nonaqueous solubility organic compound may be mixed with a solution method. In this case, there is a method of distributing a conductive particle using the solvent which the approach of distributing a nonaqueous solubility organic compound and a conductive particle using the solvent which polyalkylene oxide dissolves, the method of distributing polyalkylene oxide and a conductive particle using the solvent which a nonaqueous solubility organic compound dissolves, and polyalkylene oxide and a nonaqueous solubility organic compound dissolve etc.

[0053] The kneading object of polyalkylene oxide, a conductive particle, and a nonaqueous solubility organic compound carries out press molding, after that, carries out thermocompression bonding of the metal electrode, and uses it as a thermistor component at the sheet configuration of predetermined thickness. What is necessary is just to perform molding with the pouring-in method, an extrusion process, etc. Cu, nickel of a metal electrode, etc. are desirable. Moreover, press molding and electrode formation may be performed to coincidence.

[0054] After molding, bridge formation processing may be performed if needed. The bridge formation approach graft-izes radiation-induced crosslinking, the chemistry bridge formation by organic peroxide, and a silane coupling agent, and the water bridge formation by the condensation reaction of a silanol group etc. is used.

[0055] 100 degrees C or less, the organic positive thermistor of this invention operates at 60-90 degrees C, its initial resistance at the time of un-operating is preferably low, the room temperature resistivity is 10-2 - 100 ohm-cm extent, and its resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation is as large as 7 or more figures. Moreover, it excels in moisture resistance and will have ten years or more of humidity life in Naha in Tokyo for 20 years or more.

[0056]

[Example] Hereafter, the example of this invention is shown with the example of a comparison, and this invention is explained concretely.

Chain-like filament-like nickel powder (the product made from INCO, trade name Type255 nickel powder) was used as a <example 1> crystalline polymer as oleic amide (the Nippon Fine Chemical make, the trade name neutron P) and a conductive particle as polypropylene oxide (weight average molecular weight 1000, melting point of 70 degrees C), and a nonaqueous solubility low-molecular organic compound. The mean particle diameter of a conductive particle is 2.2-2.8 micrometers. An apparent consistency is 0.5 - 0.65 g/cm³, and specific surface area is 0.68m²/g.

[0057] Oleic amide was added 10% of the weight of polypropylene oxide, polypropylene oxide added the 4 time weight of polypropylene oxide, the phenol system, and the organic sulfur system antioxidant (the Sumitomo Chemical make, trade name Sumi Reiser - BHT and TP-D) for nickel powder to polypropylene oxide 0.5% of the weight, and it kneaded for 10 minutes at 80 degrees C among the mill.

[0058] While facing across both sides of this kneading object with nickel foil electrode (30-micrometer thickness) and sticking nickel foil to the kneading object by pressure, the kneading object was cast and the press cast of 1mm thickness was obtained on the whole. This was pierced with a diameter of 10mm in the shape of a disk, and the thermistor component was obtained. The sectional view of this thermistor component is shown in drawing 1. As shown in drawing 1, a thermistor component puts the thermistor element assembly 12 which is the kneading shaping sheet of a crystalline polymer, a conductive particle, and a nonaqueous solubility low-molecular organic compound between the electrodes 11 formed from nickel foil.

[0059] This sample was heated within the thermostat and it cooled, and at predetermined temperature, resistance was measured by 4 terminal method and the temperature-system head curve was obtained. This result is shown in drawing 2.

[0060] Room temperature (25 degrees C) resistance was 7.6x10 to 3 ohm (6.0x10-2ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 70 degrees C of polypropylene oxide, the maximum resistance was set to 6.5x10⁶ ohms (5.1x10⁷ ohm-cm), and resistance rate of change was 8.9 figures.

[0061] (Humidity test) the constant temperature which set the obtained thermistor sample as 80-degree-C80%

RH -- it was left in the constant humidity chamber and the humidity test was performed. The room temperature resistance and the resistance rate of change in each neglect time amount are shown in drawing 3. Room temperature (25 degrees C) resistance is less than [10mohm], resistance rate of change is 8 or more figures till 500 hours, and sufficient PTC property was maintained.

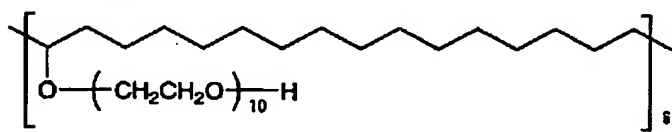
[0062] 80-degree-C80%RH and the humidity test of 500 hours are absolute-humidity conversions, and will be equivalent to ten years or more of humidity life in Tokyo in Naha for 20 years or more. Count to the life under 25-degree-C60%RH conditions under 80-degree-C80%RH conditions from a life is made into an example, and absolute-humidity conversion are explained. The absolute humidity of 232.5 g/m³ and 25-degree-C60%RH of the absolute humidity of 80-degree-C80%RH is 13.8 g/m³. It asks for an acceleration constant in the following formula as 2.

$(232.5/13.8)^{2 \times 283.85}$ -- in this case, if the lives under 80-degree-C80%RH conditions are 500hr(s), the life under 25-degree-C60%RH conditions will be set to 500hr(s) $\times 283.85 = 141925\text{hr} \approx 5914\text{-day} \approx 16.2$. The humidity of Tokyo and Naha carried out the absolute-humidity conversion of the monthly average relative humidity, and made the sum total annual humidity.

[0063] As a <example 2> nonaqueous solubility low-molecular machine compound, polypropylene oxide added the micro crystallin wax (the NIPPON SEIRO make, trade name Hi-Mic -1045) 10% of the weight, and the sum total weight of polypropylene oxide and a micro crystallin wax added the further following compatibilizer I (the Sumitomo Chemical make, trade name SUMIEDO 300) 2% of the weight instead of oleic amide, and also the thermistor component was obtained like the example 1. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the humidity test was performed.

[0064]

[Formula 1]
相溶化剤 I



[0065] The room temperature (25 degrees C) resistance of this sample was 6.4x10 to 3 ohm (5.0x10-2ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 70 degrees C of polypropylene oxide, the maximum resistance was set to 5.2x10⁶ ohms (4.0x10⁷ ohm-cm), and resistance rate of change was 8.9 figures.

[0066] In the 80-degree-C80%RH humidity test, the room temperature resistance of 500 hours after is 8.8x10 to 3 ohm (6.9x10-2 ohm-cm), resistance rate of change is 7.9 figures, and sufficient PTC property was maintained.

[0067] the same polypropylene oxide as the <example 3> example 1 -- a phenol system and an organic sulfur system antioxidant (the Sumitomo Chemical make, trade name Sumi Reiser - BHT and TP-D) -- the same compatibilizer I as 0.5wt(s)% of polypropylene oxide, and an example 2 -- 5wt(s)% of polypropylene oxide -- in addition, it kneaded for 10 minutes at 80 degrees C among the mill. next, the temperature of a mill -- 115 degrees C -- raising -- as a nonaqueous solubility polymer -- low density polyethylene (the Japan Polychem make, a trade name LC 500, MFR=4.0g /, and 10min, melting point of 106 degrees C) -- 1.5 weight ***** of polypropylene oxide -- it kneaded for 5 minutes. And the same filament-like nickel powder as an example 1 was kneaded for 60 minutes at 115 degrees C among 4 time ***** of the sum total weight of polypropylene oxide and low density polyethylene, and a mill. And thermocompression bonding of the nickel foil was carried out to this kneading object like the example 1, and the thermistor component was obtained. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the humidity test was performed.

[0068] The room temperature (25 degrees C) resistance of this sample was 5.3x10 to 3 ohm (4.2x10-2ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 70 degrees C of polypropylene oxide, the maximum resistance was set to 8.2x10⁵ ohms (6.4x10⁶ ohm-cm), and resistance rate of change was 8.2 figures.

[0069] In the 80-degree-C80%RH humidity test, the room temperature resistance of 500 hours after is 7.6x10 to 3 ohm (6.0x10-2 ohm-cm), resistance rate of change is 7.6 figures, and sufficient PTC property was maintained.

[0070] Instead of <example 4> polypropylene oxide, polytetramethylene oxide (weight average molecular

weight 5000, melting point of 60 degrees C) was used, it kneaded at 70 degrees C, and also the thermistor component was obtained like the example 1. And the temperature-system head curve was obtained like the example 1, and the humidity test was performed.

[0071] The room temperature (25 degrees C) resistance of this sample was 8.5×10 to 3 ohm (6.7×10^{-2} ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 60 degrees C of polytetramethylene oxide, the maximum resistance was set to 4.2×10^5 ohms (3.2×10^6 ohm-cm), and resistance rate of change was 7.7 figures.

[0072] In the 80-degree-C80%RH humidity test, the room temperature resistance of 500 hours after is 9.1×10 to 3 ohm (7.1×10^{-2} ohm-cm), resistance rate of change is 7.2 figures, and sufficient PTC property was maintained.

[0073] To the same polypropylene oxide as the <example 1 of comparison> example 1, the same filament-like nickel powder as an example 1 was kneaded for the same phenol system as an example 1, and the organic sulfur system antioxidant for 10 minutes at 80 degrees C among 4 time weight **** of polypropylene oxide, and a mill 0.5% of the weight of polypropylene oxide. And like the example 1, nickel electrode was stuck to both sides of this kneading object by pressure, and the thermistor component was obtained.

[0074] The temperature-system head curve of this sample was obtained like the example 1. The room temperature (25 degrees C) resistance of this sample was 7.1×10 to 3 ohm (5.6×10^{-2} ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 70 degrees C of polypropylene oxide, the maximum resistance was set to 8.1×10^6 ohms (6.4×10^7 ohm-cm), and resistance rate of change was 9.1 figures.

[0075] The humidity test of this sample was performed by 80-degree-C80%RH like the example 1. The room temperature resistance and the resistance rate of change in each neglect time amount are shown in drawing 4. Room temperature (25 degrees C) resistance rose single or more figures in 50 hours, and resistance rate of change decreased to 8 or less figures. Room temperature resistance rose for 100 hours after the first stage, and rose by 5 or more figures triple or more figures in 250 hours, resistance rate of change decreased to 4 or less figures in 250 hours, and degradation of a large property was seen.

[0076] The organic positive thermistor of this invention which made the nonaqueous solubility organic compound contain operates below 100 degrees C, the initial resistance at the time (room temperature) of un-operating is low, and it turns out that the PTC property which was excellent in the conductive particle-polyalkylene oxide system organic thermistor which has the projection of the letter of a spike with the large resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation is maintained mostly, and moisture resistance is moreover improving sharply.

[0077] In addition, in the example 1 of a comparison, even if it used the same polytetramethylene oxide as an example 4 instead of polypropylene oxide, the result equivalent to the example 1 of a comparison was obtained.

[0078] To <example 2 of comparison> polyethylene oxide (weight average molecular weight 4,300,000-4,800,000, melting point of 67 degrees C), the filament-like nickel powder of the shape of same chain as an example 1 was kneaded for the same phenol system as an example 1, and the organic sulfur system anti-oxidant for 10 minutes at 80 degrees C among 4 time weight **** of polyethylene oxide, and a mill 0.5% of the weight of polyethylene oxide. And like the example 1, nickel electrode was stuck to both sides of this kneading object by pressure, and the thermistor component was obtained.

[0079] The temperature-system head curve of this sample was obtained like the example 1. The room temperature (25 degrees C) resistance of this sample was 6mohm (4.7×10^{-2} ohm and cm), the rapid rise of resistance was seen near the melting point of 67 degrees C of polyethylene oxide, the maximum resistance was set to 6.0×10^7 ohms (4.7×10^8 ohm-cm), and resistance rate of change was 10.0 figures.

[0080] The humidity test of this sample was performed by 80-degree-C80%RH like the example 1. The room temperature resistance and the resistance rate of change in each neglect time amount are shown in drawing 5. Room temperature (25 degrees C) resistance rose double or more figures in 50 hours, and resistance rate of change decreased to 6 or less figures. Room temperature resistance rose by 6 or more figures for 100 hours after the first stage, and resistance rate of change decreased to double or less figures. Thus, degradation of a large property was seen for at least 50 hours. This thermistor component had moisture resistance still lower than the thermistor component of the example 1 of a comparison.

[0081]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, it operates below 100 degrees C which does not have danger in the body, and the initial resistance at the time (room temperature) of un-operating is low, and an organic positive thermistor with the large resistance rate of change which lasts from the time of un-operating at the time of actuation, and the organic positive thermistor excellent also in moisture resistance can be offered further.

[Translation done.]

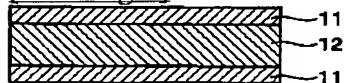
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

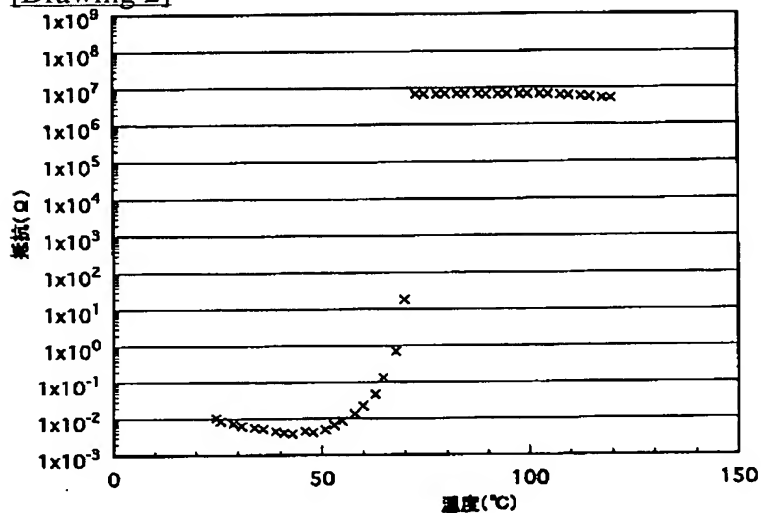
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

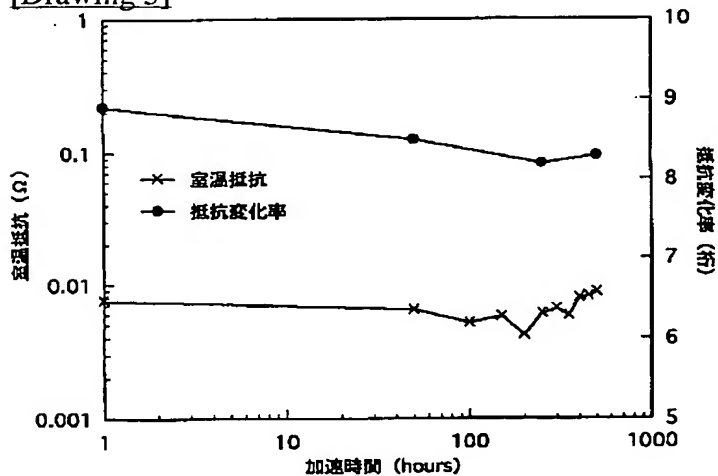
[Drawing 1]



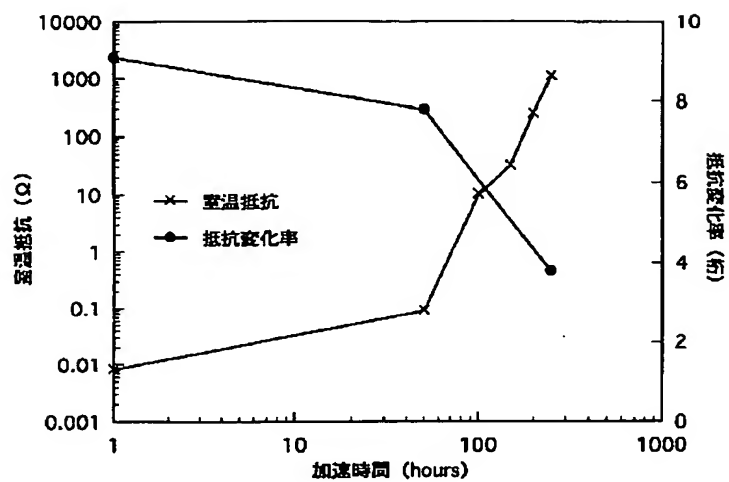
[Drawing 2]



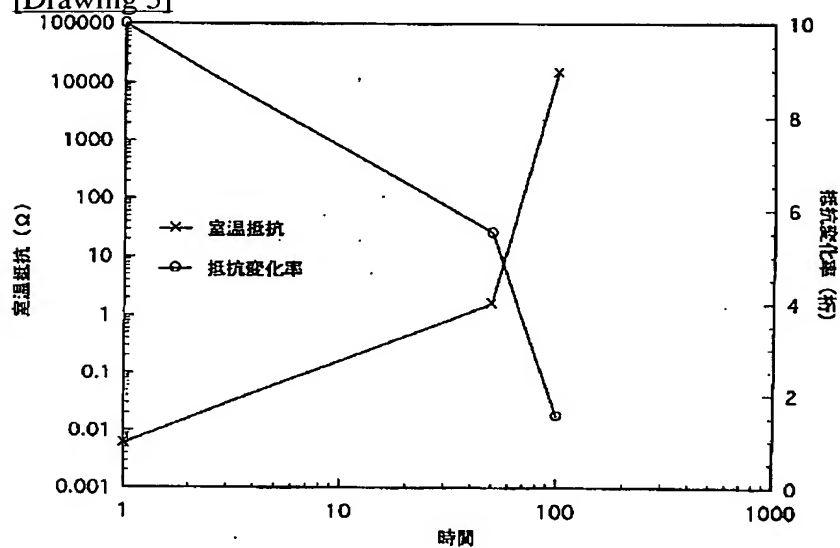
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223304

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

H05B 3/14

(21)Application number : 11-020601

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 28.01.1999

(72)Inventor : SHIGETA NORIHIKO

(54) ORGANIC POSITIVE TEMPERATURE COEFFICIENT THERMISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize superior humidity resistance and enable improvement of the rate of change of resistance from an off-operation time to an on-operation time, by including polyalkyleneoxide except homopolymer and conductive particles which have spike-shaped protrusions.

SOLUTION: Polyalkyleneoxide, except homopolymers and conductive particles having spike-shaped protrusions are kneaded. Polyalkyleneoxide, conductive particles having spike-shaped protrusions and nonaqueous organic compound are kneaded. Conductive particles are composed of primary particles having respective sharp protrusions, and generally 10-500 conical spike protrusions whose highest are 1/3-1/50 particle diameter exist in one particle. Ni is desirable for metal as the material. As nonaqueous organic compound, low molecular organic compound and polymer may be used as long as these are nonaqueous. As a result, this thermistor operates at most 100° C which poses no hazards to human bodies, and initial resistance at an off-operation can be decreased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223304

(P2000-223304A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 C 7/02		H 0 1 C 7/02	3 K 0 9 2
H 0 5 B 3/14		H 0 5 B 3/14	A 5 E 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-20601

(22) 出願日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 繁田 徳彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 3K092 QB18 QB21 QB72 QB73 QB79

QB80 RF02 RF09 RF23 VV19

VV40

5E034 AA07 AA08 AA09 AB01 AC10

DA03

(54) 【発明の名称】 有機質正特性サーミスタ

(57) 【要約】

【課題】 人体に危険性のない100℃以下で動作し、非動作時（室温）の初期抵抗が低く、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きい有機質正特性サーミスタ、さらには、耐湿性にも優れた有機質正特性サーミスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機質正特性サーミスタは、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く）と、非水溶性有機化合物と、スパイク状の突起を有する導電性粒子とを含有する。

FP04-0064-
00WO-TD
04.7.20
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンオキサイド（ただし、ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く）と、スパイク状の突起を有する導電性粒子とを含有する有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 さらに、非水溶性有機化合物を含有する請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記ポリアルキレンオキサイドがポリプロピレンオキサイドまたはポリテトラメチレンオキサイドである請求項1または2の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記非水溶性有機化合物が低密度ポリエチレンである請求項2または3の有機質正特性サーミスタ。

【請求項5】 前記非水溶性有機化合物が、メルトフローレートが0.1～30g/10minの非水溶性重合体である請求項2～4のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項6】 前記非水溶性有機化合物の分子量が1,000以下の非水溶性低分子有機化合物である請求項2または3の有機質正特性サーミスタ。

【請求項7】 前記非水溶性低分子有機化合物の融点が40～100℃である請求項6の有機質正特性サーミスタ。

【請求項8】 前記非水溶性低分子有機化合物がワックスまたは水素結合可能な官能基をもつものである請求項6または7の有機質正特性サーミスタ。

【請求項9】 前記水素結合可能な官能基がカルバモイル基または水酸基である請求項8の有機質正特性サーミスタ。

【請求項10】 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている請求項1～9のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項11】 動作温度が100℃以下である請求項1～10のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機質正特性サーミスタに関し、さらに詳細には、昇温により急激に抵抗値が増大する現象、すなわちPTC（positive temperature coefficient of resistivity）特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

【0002】

【従来の技術】結晶性重合体（ポリマー）に、カーボンブラックやグラファイト等の炭素粉末、または、金属粉末等の導電性粒子を混練、分散させたPTC特性を示す有機質正特性サーミスタは、この分野では公知であり、例えば、米国特許第3243753号明細書および同3351882号明細書等に開示されている。抵抗値の増大は、結晶性重合体が融解に伴って膨張し、導電性微粒子の導電経路を切断するためと考えられている。

【0003】有機質正特性サーミスタは、自己温度制御型ヒーターや温度検出器センサー、過電流保護素子として利用することができる。これに要求される特性として、室温（非動作時）の初期抵抗値が充分低いこと、初期抵抗値と動作時の抵抗の変化率が大きいこと、繰り返し動作によってもその特性が安定していることが挙げられる。一般に、有機質正特性サーミスタでは、動作時に結晶性重合体の融解を伴うので、冷却されたときに導電性粒子の分散状態が変化し、初期抵抗値が上昇し、抵抗変化率が減少することが知られている。

【0004】従来の有機質正特性サーミスタでは、導電性粒子としてカーボンブラックが多く用いられてきた。しかしながら、初期抵抗値を下げるためにカーボンブラックの充填量を多くすると充分な抵抗変化率が得られず、逆に、充填量を少なくして充分な抵抗変化率を得ると初期抵抗値が高すぎて実用に適さないという問題があった。また、一般の金属粒子を導電性粒子に用いた例もあるが、カーボンブラック同様、低い初期抵抗値と大きな抵抗変化率とを両立させることは困難であった。

【0005】上記の欠点を解決する方法として、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いる方法が特開平5-47503号公報に開示されている。より具体的には、結晶性重合体としてポリフッ化ビニリデンを用い、スパイク状の突起を有する導電性粒子としてはスパイク状Niパウダーを用いたもので、これにより、低い初期抵抗と大きな抵抗変化との両立を図ることができるとされている。しかしながら、このものは繰り返し動作に対する特性の安定性が不充分である。また、ポリフッ化ビニリデンを用いる場合、動作温度は160℃程度である。しかし、2次電池、電気毛布、便座、車両用シート用のヒーター等の保護素子としての用途を考えた場合、100℃以上の動作温度では人体への危険性が大きい。人体に対する安全性を考えた場合、動作温度は100℃未満、特に60～90℃程度が必要である。

【0006】また、米国特許第5378407号明細書にも、スパイク状の突起を有するフィラメント形状のNiと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマー、あるいはフルオロポリマーとを用いたものが開示されている。このものは、低い初期抵抗と、大きな抵抗変化と、繰り返し動作に対する特性の安定性は十分であるとされている。しかし、実施例で用いられている高密度ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデンポリマーでは、動作温度はそれぞれ130℃、160℃前後である。なお、この明細書には、エチレン/エチルアクリレートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、エチレン/アクリル酸コポリマー等も使用可能とされている。しかし、実施例は存在しない。これらのポリマーは、動作温度が100℃未満であるが、本発明者により、繰り返し動作により特性が不安定になることが確認された。

【0007】なお、米国特許第4545926号明細書

に開示されたものも、球状、フレーク状、棒状のNiと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマー、ハロゲン化ビニル、ビニリデンポリマーを用いている。実施例の中で、エチレン/エチルアクリレートコポリマー、エチレン/アクリル酸コポリマーが動作温度100℃未満であり、他のポリマーは100℃超の動作温度である。しかし、エチレン/エチルアクリレートコポリマー、エチレン/アクリル酸コポリマーは、前記の通り、繰り返し動作により特性が不安定になる。

【0008】動作温度が100℃未満であり、かつ、低い初期抵抗と大きな抵抗変化とを両立させる方法として、本発明者は、重量平均分子量2,000,000以上のポリエチレンオキサイドと、スパイク状の突起を有する導電性粒子とを混練した有機質正特性サーミスタを特開平10-214705号公報で提案している。このものは優れたPTC特性を示し、60～90℃で動作し、非動作時(室温)の初期抵抗が低く、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きく、繰り返し動作によってもその特性が安定している。

【0009】しかしながら、高湿度環境下では特性が不安定であるという問題があり、後述の実施例で明らかになるであろうが、80℃80%RHの耐湿性試験では50時間で大幅な特性劣化が見られる。ポリエチレンオキサイドは水溶性なので、水が吸着したり、重合体の中へ拡散したりしてしまっ、特性が劣化するのである。高温で処理し、水を蒸発させると特性が元に戻ることも、サーミスタの劣化が耐水性の問題であることがわかる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、人体に危険性のない100℃以下で動作し、非動作時(室温)の初期抵抗が低く、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きい有機質正特性サーミスタ、さらに、耐湿性にも優れた有機質正特性サーミスタを提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) ポリアルキレンオキサイド(ただし、ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く)と、スパイク状の突起を有する導電性粒子とを含有する有機質正特性サーミスタ。

(2) さらに、非水溶性有機化合物を含有する上記

(1)の有機質正特性サーミスタ。

(3) 前記ポリアルキレンオキサイドがポリプロピレンオキサイドまたはポリテトラメチレンオキサイドである上記(1)または(2)の有機質正特性サーミスタ。

(4) 前記非水溶性有機化合物が低密度ポリエチレンである上記(2)または(3)のいずれかの有機質正

性サーミスタ。

(5) 前記非水溶性有機化合物が、メルトフローレートが0.1～30g/10minの非水溶性重合体である上記(2)～(4)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(6) 前記非水溶性有機化合物の分子量が1,000以下の非水溶性低分子有機化合物である上記(2)または(3)の有機質正特性サーミスタ。

(7) 前記非水溶性低分子有機化合物の融点が40～100℃である上記(6)の有機質正特性サーミスタ。

(8) 前記非水溶性低分子有機化合物がワックスまたは水素結合可能な官能基をもつものである上記(6)または(7)の有機質正特性サーミスタ。

(9) 前記水素結合可能な官能基がカルバモイル基または水酸基である上記(8)の有機質正特性サーミスタ。

(10) 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている上記(1)～(9)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(11) 動作温度が100℃以下である上記(1)～(10)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【0012】

【作用】本発明では、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いているので、その形状によりトンネル電流が流れやすくなり、球状の導電性粒子と比較して低い室温抵抗が得られる。また、導電性粒子間の間隔が球状のものと比較して大きいので、動作時にはより大きな抵抗変化が得られる。

【0013】また、本発明では、ポリアルキレンオキサイド(ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く)を用いるので、動作温度を100℃以下とすることができ、人体への危険性の軽減された保護素子とすることができる。本発明の有機質サーミスタは、100℃以下で動作し、非動作時(室温)の初期抵抗が低く、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きいスパイク状の突起を有する導電性粒子-ポリエチレンオキサイド系有機質サーミスタと同等程度の優れたPTC性能を有する。

【0014】しかし、ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除くポリアルキレンオキサイドも、エーテル結合を含み、そのエーテル酸素(-O-)は水分子が配位しやすいので、一般に吸水性が高い。そのため、ポリエチレンオキサイドほどではないが、高湿度下での特性の安定性が低い。このスパイク状の突起を有する導電性粒子-ポリアルキレンオキサイド系有機質サーミスタに、さらに非水溶性有機化合物を含有させることにより、その優れたPTC特性をほぼ維持したまま、耐湿性が大幅に向上し、高湿度下における特性劣化が抑制される。これは、吸水性のポリアルキレンオキサイドと非水溶性の有機化合物とがマイクロ相分離構造をとり、ポリアルキレン

オキサイドに水が吸着したり、重合体の中へ拡散したりするのが防止されるためと考えられる。

【0015】なお、特開昭61-181859号公報には、結晶性ポリアルキレンオキサイドと、側鎖または／および主鎖に、カルボキシル基または／およびカルボン酸の無水基を含有する変性ポリオレフィンと、導電性カーボンブラックまたは／および黒鉛とからなることを特徴とする正の温度係数特性を有する導電性重合体組成物が開示されている。この構成とすることで、PTC特性が実質的に損なわれることなく、耐湿性が向上するとされている。しかしながら、耐湿性試験は40℃90%RH、240時間で行われており、通常の使用条件下での耐湿性を判定するには不十分である。上記の加速条件では、後述する絶対湿度換算で、東京では半年以下、那覇では3ヶ月以下の湿度寿命にしか相当しない。後述の実施例で明らかになるであろうが、本発明の有機質正特性サーミスタは、80℃80%RHの加速条件で500時間以上もつので、東京で20年以上、那覇で10年以上の湿度寿命をもつ。また、上記公報の実施例には、耐湿性試験前の特性が示されておらず、試験による劣化がどれくらいかは不明である。また、導電性粒子としてカーボンブラックやグラファイトを用いており、本発明のように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させてはいない。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の有機質正特性サーミスタは、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く）と、スパイク状の突起を有する導電性粒子とを混練したものである。さらには、ポリアルキレンオキサイド（ポリエチレンオキサイドホモポリマーを除く）と、スパイク状の突起を有する導電性粒子と、非水溶性有機化合物とを混練したものであることが好ましい。

【0017】本発明に用いるポリアルキレンオキサイドは、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリトリメチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド、または、これらの共重合体、および、ポリエチレンオキサイドの共重合体のいずれかであることが好ましい。共重合体としては、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリトリメチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイド、および、ポリエチレンオキサイドのいずれか同士の共重合体が好ましい。このような共重合体としては、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイドブロック共重合体等がある。共重合体の場合、その比率は任意である。これらの中でも、特に、ポリプロピレンオキサイドまたはポリテトラメチレンオキサイドを用いることが好ましい。

【0018】本発明に用いるポリアルキレンオキサイドは、重量平均分子量Mw1,000以上のものが好まし

い。Mwが1,000未満では、熔融時の粘度が低すぎて導電性粒子の分散性が悪化してしまい、非動作時（室温）の初期抵抗を低くすることが困難になる傾向がある。

【0019】また、動作温度が好ましくは100℃以下であるサーミスタを目的としているため、用いるポリアルキレンオキサイドは、融点が100℃以下、特に60～90℃程度であることが好ましい。

【0020】本発明に用いる導電性粒子は、1個、1個が鋭利な突起をもつ一次粒子から形成されており、粒径の1/3～1/50の高さの円錐状のスパイク状の突起が1個の粒子に複数（通常10～500個）存在するのである。その材質は金属、特にNiが好ましい。

【0021】このような導電性粒子は、1個、1個が個別に存在する粉体であってもよいが、一次粒子が10～1000個程度鎖状に連なり二次粒子を形成していることが好ましい。鎖状のものには、一部一次粒子が存在していてもよい。前者の例としては、スパイク状の突起をもつ球状のニッケルパウダがあり、市販されているものとして、商品名INCO Type 123ニッケルパウダ（インコ社製）がある。その平均粒径は3～7μm程度、見かけの密度は1.8～2.7g/cm³程度、比表面積は0.34～0.44m²/g程度である。

【0022】また、好ましく用いられる後者の例としては、フィラメント状ニッケルパウダがあり、市販されているものとして、商品名INCO Type 210、215、255、270、287ニッケルパウダ（インコ社製）がある。このうち、INCO Type 255、270、287が特に好ましい。そして、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは0.1μm以上、特に0.5～4.0μm程度が好ましい。一次粒子の平均粒径は1.0～4.0μmが最も好ましく、これに平均粒径0.1μm以上1.0μm未満のものを50重量%以下混合してもよい。また、見かけの密度は0.3～1.0g/cm³程度、比表面積は0.4～2.5m²/g程度である。なお、この場合の平均粒径はフィッシュー・サブシブ法で測定したものである。

【0023】このような導電性粒子については、特開平5-47503号公報、米国特許第5378407号明細書に記載されている。

【0024】また、スパイク状の突起を有する導電性粒子の他に、補助的に導電性を付与するための導電性粒子として、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、金属被覆カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、金属被覆炭素繊維等の炭素系導電性粒子、球状、フレーク状、繊維状等の金属粒子、異種金属被覆金属（銀コートニッケル等）粒子、炭化タングステン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、炭化チタン、ホウ化チタン、ケイ化モリブデン等のセラミック系導電性粒子、また、特開平8-31554号、同9-27383号公報

に記載されている導電性チタン酸カリウムウィスカー等を添加してもよい。このような導電性粒子は、スパイク状の突起を有する導電性粒子の25重量%以下とすることが好ましい。

【0025】非水溶性有機化合物としては、非水溶性であれば特に限定されず、低分子有機化合物を用いても、重合体（ポリマー）を用いてもよい。

【0026】非水溶性低分子有機化合物としては、分子量1000程度まで、好ましくは200～800のものであれば特に制限はないが、常温（25℃程度の温度）で固体であるものが好ましい。低分子有機化合物の融点mpは40～100℃であることが好ましい。

【0027】このようなものとしては、ワックス（具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等）、油脂（具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの）などがある。ワックスや油脂の成分は、炭化水素（具体的には、炭素数22以上のアルカン系の直鎖炭化水素等）、脂肪酸（具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等）、脂肪酸エステル（具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等）、脂肪酸アミド（具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等）、脂肪族アミン（具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン）、高級アルコール（具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール）などであるが、これら自体を単独で低分子有機化合物として用いることができる。

【0028】非水溶性低分子有機化合物としては、ワックスまたは水素結合可能な官能基を有するもの、特に水素結合可能な官能基を有するものが均一な混合状態が得られ、製造も容易なので好ましい。炭化水素、主に炭化水素からなる石油系ワックス等を用いると、均一な分散が難しくなり、プレス成形時に低分子化合物が分離することがある。水素結合可能な官能基を有するものは、ポリアルキレンオキサイドのエーテル酸素に水素結合するので、低分子化合物の分離は起こりにくい。水素結合可能な官能基としてはアミノ基、好ましくはカルバモイル基、水酸基等が挙げられる。

【0029】これらの低分子有機化合物は、市販されており、市販品をそのまま用いることができる。これらは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0030】このようなものとしては、パラフィンワックス（例えば、テトラコサン $C_{24}H_{50}$ ；mp49～52℃、ヘキサatriaコンタン $C_{26}H_{54}$ ；mp73℃、商品名HNP-10（日本精蝋社製）；mp75℃、HNP-3（日本精蝋社製）；mp66℃など）、マイクロクリスタリンワックス（例えば、商品名Hi-Mic-1

080（日本精蝋社製）；mp83℃、Hi-Mic-1045（日本精蝋社製）；mp70℃、Hi-Mic-2045（日本精蝋社製）；mp64℃、Hi-Mic-3090（日本精蝋社製）；mp89℃、セラッタ104（日本石油精製社製）；mp96℃、155マイクロワックス（日本石油精製社製）；mp70℃など）、脂肪酸（例えば、ベヘン酸（日本精化製）；mp81℃、ステアリン酸（日本精化製）；mp72℃、パルミチン酸（日本精化製）；mp64℃など）、脂肪酸エステル（例えば、アラキシン酸メチルエステル（東京化成製）；mp48℃など）、脂肪酸アミド（例えば、オレイン酸アミド（日本精化製）；mp76℃）などがある。また、パラフィンワックスに樹脂類を配合した配合ワックスやこの配合ワックスにマイクロクリスタリンワックスを混合したものであって融点を40～100℃にしたものも用いることができる。

【0031】本発明で用いる非水溶性重合体は、吸水率（ASTM D570）が0.5%以下である重合体で、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、オレフィン系コポリマー等の熱可塑性ポリマーや、熱可塑性エラストマーや、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂が挙げられる。中でもポリエチレン、特に低密度ポリエチレンが好ましい。

【0032】低密度ポリエチレンとは、密度が0.910～0.929g/cm³のものである。低密度ポリエチレンは、高圧法、すなわち1000気圧以上の高圧ラジカル重合法で製造され、エチレン基等の短鎖分岐の他、長鎖分岐を含む。

【0033】非水溶性重合体、好ましくは低密度ポリエチレンのASTM D1238で定義されるメルトフローレート（MFR）は、0.1～30g/10min、特に1.0～10g/10minが好ましい。これより高いと、熔融粘度が低すぎて、導電性粒子の分散を一定にするのが困難になり、抵抗値のばらつきが大きくなる傾向が見られる。これより低いと、熔融粘度が高すぎて、本発明で好ましく用いられる導電性粒子の鎖状構造が分断され、抵抗変化率が減少する傾向が見られる。

【0034】非水溶性重合体としては、MFR0.1～30g/10minの低密度ポリエチレンのみを用いることが好ましい。

【0035】非水溶性有機化合物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもかまわない。また、すべて非水溶性低分子有機化合物であっても、すべて非水溶性重合体であっても、非水溶性低分子有機化合物と非水溶性重合体とを併用してもよい。

【0036】本発明の有機質正特性サーミスタは、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性有機化合物（非水溶性低分子有機化合物、非水溶性重合体）とがそれぞれ別々に分散して存在する海島構造をしていると考えられる。

【0037】本発明におけるポリアルキレンオキサイドと非水溶性有機化合物との混合比は、ポリアルキレンオキサイド1に対して非水溶性有機化合物0.02~2.0(重量比)であることが好ましい。非水溶性低分子有機化合物の場合、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性低分子有機化合物との混合比は、重量比で、ポリアルキレンオキサイド1に対して非水溶性低分子有機化合物0.02~0.4、特に0.05~0.3であることが好ましい。非水溶性重合体の場合、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性重合体との混合比は、重量比で、ポリアルキレンオキサイド1に対して非水溶性重合体0.25~2.0、特に1.0~1.8であることが好ましい。この比率が小さくなって非水溶性有機化合物が少なくなりすぎると、耐湿性の向上が見られなくなる。また、この比率が大きくなって非水溶性有機化合物が多くなりすぎると、ポリアルキレンオキサイドの融点における十分な抵抗の増大が得られなくなり、また、素子の強度が減少してくる。なお、非水溶性有機化合物を2種以上併用する場合もその合計量が上記の範囲であることが好ましい。

【0038】導電性粒子は、重量比で、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性有機化合物との合計量の2~5倍であることが好ましい。導電性粒子がこれより少ないと、非動作時の初期抵抗を十分に低くすることができなくなってくる。また、導電性粒子がこれより多いと、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が小さくなってくる上、混練が困難になってくる。

【0039】また、必要に応じて各種添加剤を用いてもよい。添加剤としては、例えば、高分子マトリックス、低分子有機化合物の熱劣化を防止するためのフェノール類、有機イオウ類、フォスファイト類(有機リン系)等の酸化防止剤、重合物のブレンド助剤(相溶化剤)等が用いられる。ブレンド助剤として、エチレンオリゴマー骨格にポリエーテル側鎖が複数結合しているものが挙げられる。添加剤は1種を用いても、2種以上を併用してもよい。含有量は、重量比で、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性有機化合物との合計量の0.1~10重量%程度であることが好ましい。

【0040】また、本発明の有機質サーミスタには、本発明の特性を損なうものでなければ以下の各種添加剤を混入してもよい。

【0041】良熱導電性添加物として、特開昭57-12061号公報に記載されている窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、粘土(雲母、タルク等)、特公平7-77161号公報に記載されているシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ベリリア、セレン、特開平5-217711号公報に記載されている無機窒化物、酸化マグネシウム等を添加してもよい。

【0042】耐久性向上のために、特開平5-226112号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化

亜鉛、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、特開平6-68963号公報に記載されている高比誘電率の無機固体、具体的には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等を添加してもよい。

【0043】耐電圧改善のために、特開平4-74383号公報に記載されている炭化ホウ素等を添加してもよい。

10 【0044】強度改善のために、特開平5-74603号公報に記載されている水和チタン酸アルカリ、特開平8-17563号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ等を添加してもよい。

【0045】結晶核剤として、特公昭59-10553号公報に記載されているハロゲン化アルカリ、メラミン樹脂、特開平6-76511号公報に記載されている安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、安息香酸金属塩、特開平7-6864号公報に記載されているタルク、ゼオライト、ジベンジリデンソルビトール、特開平7-263127号公報に記載されているソルビトール誘導体(ゲル化剤)、アスファルト、さらには、リン酸ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム等を添加してもよい。

【0046】アーク調節制御剤としては、特公平4-28744号公報に記載されているアルミナ、マグネシア水和物、特開昭61-250058号公報に記載されている金属水和物、炭化ケイ素等を添加してもよい。

30 【0047】金属害防止剤として、特開平7-6864号公報に記載されているイルガノックスMD1024(チバガイギー製)等を添加してもよい。

【0048】また、難燃剤として、特開昭61-239581号公報に記載されている三酸化二アンチモン、水酸化アルミニウム、特開平5-74603号公報に記載されている水酸化マグネシウム、さらには、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のハロゲン含有する有機化合物(重合体を含む)、リン酸アンモニウム等のリン系化合物等を添加してもよい。

40 【0049】これら以外にも、硫化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート粘土(雲母、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト等)、ガラス粉、ガラスフレーク、ガラス繊維、硫酸カルシウム等を添加してもよい。

【0050】これらの添加剤は、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の合計重量の25重量%以下であることが好ましい。

【0051】ポリアルキレンオキサイドと導電性粒子、または、ポリアルキレンオキサイドと導電性粒子と非水溶性有機化合物との混練は、公知の方法により行えばよ

く、例えばミルやロール等により5～90分間程度混練する。混練温度は、通常、ポリマーの融点以上の温度、好ましくは融点より5～40℃高い温度で行えばよい。

【0052】また、溶液法で、ポリアルキレンオキサイドと導電性粒子と、または、ポリアルキレンオキサイドと導電性粒子と非水溶性有機化合物とを混合してもよい。この場合、ポリアルキレンオキサイドが溶解する溶媒を用いて非水溶性有機化合物と導電性粒子とを分散させる方法と、非水溶性有機化合物が溶解する溶媒を用いてポリアルキレンオキサイドと導電性粒子とを分散させる方法と、ポリアルキレンオキサイドと非水溶性有機化合物とが溶解する溶媒を用いて導電性粒子を分散させる方法等がある。

【0053】ポリアルキレンオキサイドと導電性粒子と非水溶性有機化合物との混練物は、所定の厚さのシート形状にプレス成型し、その後、金属電極を熱圧着してサーミスタ素子とする。成型は、注入法、押し出し法等で行えばよい。金属電極はCu、Ni等が好ましい。また、プレス成型と電極形成とを同時に行ってもよい。

【0054】成型後に、必要に応じて架橋処理を施してもよい。架橋方法は、放射線架橋、有機過酸化物による化学架橋、シランカップリング剤をグラフト化しシラノール基の縮合反応による水架橋等が用いられる。

【0055】本発明の有機質正特性サーミスタは、100℃以下、好ましくは60～90℃で動作し、非動作時における初期抵抗が低く、その室温比抵抗値は $10^{-2} \sim 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が7桁以上と大きい。その上、耐湿性に優れており、東京で20年以上、那覇で10年以上の湿度寿命をもつ。

【0056】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を具体的に説明する。

<実施例1>結晶性重合体としてポリプロピレンオキサイド（重量平均分子量1000、融点70℃）、非水溶性低分子有機化合物としてオレイン酸アミド（日本精化製、商品名ニュートロンP）、導電性粒子として鎖状のフィラメント状ニッケルパウダ（INCO社製、商品名Type 255ニッケルパウダ）を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2～2.8μm、見かけの密度は0.5～0.65g/cm³、比表面積は0.68m²/gである。

【0057】ポリプロピレンオキサイドに、オレイン酸アミドをポリプロピレンオキサイドの10重量%、ニッケルパウダをポリプロピレンオキサイドの4倍重量、フェノール系および有機イオウ系酸化防止剤（住友化学製、商品名スミライザー-BHTおよびTP-D）をポリプロピレンオキサイドの0.5重量%加え、ミル中、80℃で10分間混練した。

【0058】この混練物の両面をNi箔電極（30μm

厚）で挟み、混練物にNi箔を圧着するとともに、混練物を成型し、全体で1mm厚のプレス成型品を得た。これを直径10mmのディスク状に打ち抜いて、サーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子の断面図を図1に示す。図1に示されるように、サーミスタ素子はNi箔から形成された電極11間に、結晶性重合体と導電性粒子と非水溶性低分子有機化合物との混練成形シートであるサーミスタ素体12を挟み込んだものである。

【0059】このサンプルを恒温槽内で加熱、冷却し、所定の温度で、4端子法で抵抗値を測定して温度-抵抗曲線を得た。この結果を図2に示す。

【0060】室温（25℃）抵抗値は $7.6 \times 10^{-3} \Omega$ （ $6.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ）で、ポリプロピレンオキサイドの融点70℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $6.5 \times 10^0 \Omega$ （ $5.1 \times 10^0 \Omega \cdot \text{cm}$ ）となり、抵抗変化率は8.9桁であった。

【0061】（耐湿性試験）得られたサーミスタサンプルを、80℃80%RHに設定した恒温恒湿槽に放置し、耐湿性試験を行った。各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率を図3に示す。500時間まで室温（25℃）抵抗値は10mΩ以下、抵抗変化率は8桁以上であり、十分なPTC特性が保たれていた。

【0062】80℃80%RH、500時間の耐湿性試験は、絶対湿度換算で、東京では20年以上、那覇では10年以上の湿度寿命に相当する。絶対湿度換算について、80℃80%RH条件下での寿命から25℃60%RH条件下での寿命への計算を例にして説明する。80℃80%RHの絶対湿度は232.5g/m³、25℃60%RHの絶対湿度は13.8g/m³である。加速定数は2として、次の計算式で求める。

$$(232.5/13.8)^2 \approx 283.85$$

この場合、80℃80%RH条件下での寿命が500hrであれば、25℃60%RH条件下での寿命は500hr×283.85=141925hr≈5914日≈16.2年

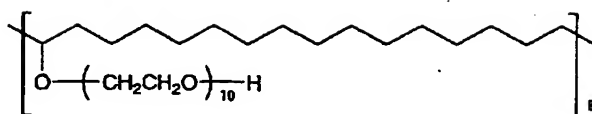
となる。東京、那覇の湿度は、月々の平均相対湿度を絶対湿度換算し、その合計を年間の湿度とした。

【0063】<実施例2>非水溶性低分子有機化合物として、オレイン酸アミドの代わりに、マイクロクリスタリンワックス（日本精化製、商品名Hi-Mic-1045）をポリプロピレンオキサイドの10重量%加え、さらに下記の相溶化剤I（住友化学工業製、商品名スミエード300）をポリプロピレンオキサイドとマイクロクリスタリンワックスの合計重量の2重量%加えた他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、耐湿性試験を行った。

【0064】

【化1】

相溶化剤 I



【0065】このサンプルの室温（25℃）抵抗値は $6.4 \times 10^{-3} \Omega$ ($5.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) で、ポリプロピレンオキシドの融点70℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $5.2 \times 10^0 \Omega$ ($4.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) となり、抵抗変化率は8.9桁であった。

【0066】80℃80%RH耐湿性試験では、500時間後の室温抵抗値は $8.8 \times 10^{-3} \Omega$ ($6.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)、抵抗変化率は7.9桁であり、充分なPTC特性が保たれていた。

【0067】＜実施例3＞実施例1と同じポリプロピレンオキシドに、フェノール系および有機イオウ系酸化防止剤（住友化学製、商品名スミライザー-BHTおよびTP-D）をポリプロピレンオキシドの0.5wt%、実施例2と同じ相溶化剤Iをポリプロピレンオキシドの5wt%加え、ミル中、80℃で10分間混練した。次に、ミルの温度を115℃に上げ、非水溶性重合体として低密度ポリエチレン（日本ポリケム製、商品名LC500、MFR=4.0g/10min、融点106℃）をポリプロピレンオキシドの1.5重量倍加え、5分間混練した。そして、実施例1と同じフィラメント状ニッケルパウダをポリプロピレンオキシドと低密度ポリエチレンとの合計重量の4倍量加え、ミル中、115℃で60分間混練した。そして、実施例1と同様にしてこの混練物にNi箔を熱圧着してサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、耐湿性試験を行った。

【0068】このサンプルの室温（25℃）抵抗値は $5.3 \times 10^{-3} \Omega$ ($4.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) で、ポリプロピレンオキシドの融点70℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $8.2 \times 10^0 \Omega$ ($6.4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) となり、抵抗変化率は8.2桁であった。

【0069】80℃80%RH耐湿性試験では、500時間後の室温抵抗値は $7.6 \times 10^{-3} \Omega$ ($6.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)、抵抗変化率は7.6桁であり、充分なPTC特性が保たれていた。

【0070】＜実施例4＞ポリプロピレンオキシドの代わりに、ポリテトラメチレンオキシド（重量平均分子量5000、融点60℃）を用い、70℃で混練した他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、耐湿性試験を行った。

【0071】このサンプルの室温（25℃）抵抗値は

$8.5 \times 10^{-3} \Omega$ ($6.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) で、ポリテトラメチレンオキシドの融点60℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $4.2 \times 10^0 \Omega$ ($3.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) となり、抵抗変化率は7.7桁であった。

【0072】80℃80%RH耐湿性試験では、500時間後の室温抵抗値は $9.1 \times 10^{-3} \Omega$ ($7.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)、抵抗変化率は7.2桁であり、充分なPTC特性が保たれていた。

【0073】＜比較例1＞実施例1と同じポリプロピレンオキシドに、実施例1と同じフェノール系および有機イオウ系酸化防止剤をポリプロピレンオキシドの0.5重量%、実施例1と同じフィラメント状ニッケルパウダをポリプロピレンオキシドの4倍重量加え、ミル中、80℃で10分間混練した。そして、実施例1と同様にして、この混練物の両面にNi電極を圧着して、サーミスタ素子を得た。

【0074】実施例1と同様にしてこのサンプルの温度-抵抗曲線を得た。このサンプルの室温（25℃）抵抗値は $7.1 \times 10^{-3} \Omega$ ($5.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) で、ポリプロピレンオキシドの融点70℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $8.1 \times 10^0 \Omega$ ($6.4 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$) となり、抵抗変化率は9.1桁であった。

【0075】実施例1と同様にして、80℃80%RHでこのサンプルの耐湿性試験を行った。各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率を図4に示す。50時間で室温（25℃）抵抗値は1桁以上も上昇し、抵抗変化率は8桁以下に減少した。100時間で室温抵抗値は初期から3桁以上、250時間で5桁以上も上昇し、抵抗変化率は250時間で4桁以下に減少し、大幅な特性の劣化が見られた。

【0076】非水溶性有機化合物を含有させた本発明の有機質正特性サーミスタは、100℃以下で動作し、非動作時（室温）の初期抵抗が低く、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きいスパイク状の突起を有する導電性粒子-ポリアルキレンオキシド系有機質サーミスタの優れたPTC特性をほぼ維持しており、その上、耐湿性が大幅に向上していることがわかる。

【0077】なお、比較例1において、ポリプロピレンオキシドの代わりに、実施例4と同じポリテトラメチレンオキシドを用いても比較例1と同等の結果が得られた。

【0078】＜比較例2＞ポリエチレンオキシド（重

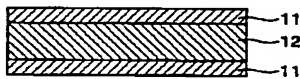
量平均分子量4,300,000~4,800,000、融点67℃)に、実施例1と同じフェノール系および有機イオウ系酸化防止剤をポリエチレンオキシドの0.5重量%、実施例1と同じ鎖状のフィラメント状ニッケルパウダをポリエチレンオキシドの4倍重量加え、ミル中、80℃で10分間混練した。そして、実施例1と同様にして、この混練物の両面にNi電極を圧着して、サーミスタ素子を得た。

【0079】実施例1と同様にしてこのサンプルの温度-抵抗曲線を得た。このサンプルの室温(25℃)抵抗値は6mΩ(4.7×10⁻²Ω・cm)で、ポリエチレンオキシドの融点67℃付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は6.0×10⁷Ω(4.7×10⁸Ω・cm)となり、抵抗変化率は10.0桁であった。

【0080】実施例1と同様にして、80℃80%RHでこのサンプルの耐湿性試験を行った。各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率を図5に示す。50時間で室温(25℃)抵抗値は2桁以上も上昇し、抵抗変化率は6桁以下に減少した。100時間で室温抵抗値は初期から6桁以上も上昇し、抵抗変化率は2桁以下に減少した。このように50時間でも大幅な特性の劣化が見られた。このサーミスタ素子は、比較例1のサーミスタ素子よりもさらに耐湿性が低かった。

*

【図1】



*【0081】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、人体に危険性のない100℃以下で動作し、非動作時(室温)の初期抵抗が低く、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が大きい有機質正特性サーミスタ、さらには、耐湿性にも優れた有機質正特性サーミスタを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機質正特性サーミスタのサンプルの概略断面図である。

10 【図2】実施例1のサンプルの温度-抵抗曲線である。

【図3】実施例1のサンプルの80℃80%RH耐湿性試験の各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率である。

【図4】比較例1のサンプルの80℃80%RH耐湿性試験の各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率である。

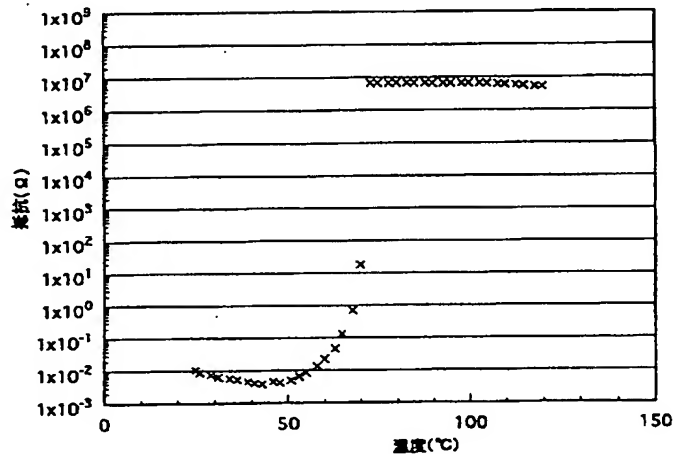
【図5】比較例2のサンプルの80℃80%RH耐湿性試験の各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率である。

20 【符号の説明】

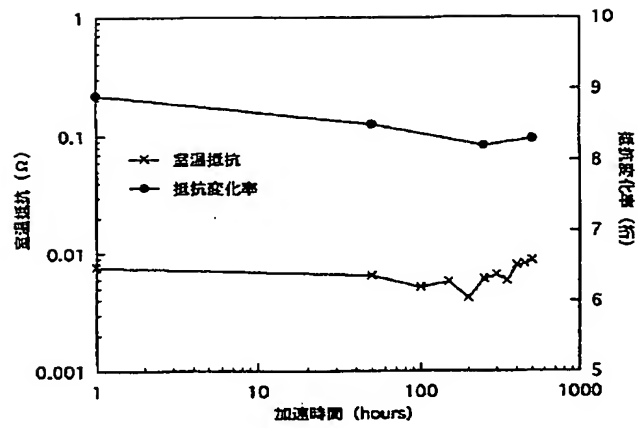
11 電極

12 サーミスタ素体

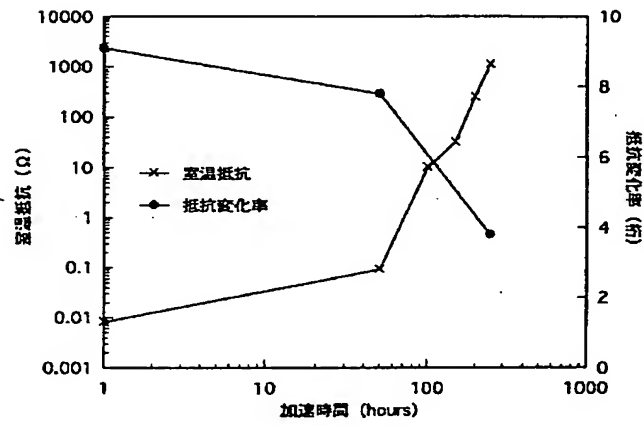
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

